

高感度高分解能イオンマイクロプローブ（SHRIMP）の最近の動向

○竹原真美¹（¹ 国立極地研究所 極域科学資源センター）

高感度高分解能イオンマイクロプローブ（sensitive high-resolution ion microprobe; SHRIMP）は大型二次イオン質量分析計（large geometry-secondary ion mass spectrometer; LG-SIMS）の一機種である。1973年にオーストラリア国立大学の William Compston 教授を中心として、高い感度（透過率）・空間分解能・質量分解能の達成を目指して開発が開始され、質量分析計の設計を担当した Steve Clement 博士により大阪大学の松田久教授により提案された二重収束型デザイン（Matsuda, 1974）が採用された。この質量分析計デザイン（CQH）は開発開始から 50 年が経過する現在も SHRIMP の根幹を支え、微小領域同位体分析手法として、地球化学分野をはじめとした様々な分野の発展に貢献してきた。1983年には SHRIMP-I によるジルコン（ ZrSiO_4 ）のウラン-鉛（U-Pb）年代の研究成果として西オーストラリア ナリヤー山地の変成岩から冥王代ジルコンの発見が報告された（Froude et al., 1983）。1993年にはオーストラリアのカーティン工科大学（現カーティン大学）に 1 台目の製品版 SHRIMP（SHRIMP-II）が導入され、1996年に国内初号機が広島大学に導入された。国立極地研究所には SHRIMP-IIe と SHRIMP-IIe/AMC の 2 台が設置されている。2023 年現在では世界中で合計 19 台の SHRIMP が稼働中である。

1983年にジルコンの U-Pb 年代測定の成果をもって地球科学の表舞台に登場して以降も、微小領域分析による U-Pb ジルコン年代測定手法改良に関する研究が行われてきた。SHRIMP U-Pb ジルコン年代測定では、元素間でイオン化効率が異なるため、分析によって得られる Pb/U イオン比（ Pb^+/U^+ ）から元素比（ Pb/U ）を算出する必要がある（e.g., Williams, 1998）。従来の SHRIMP U-Pb 年代測定では、標準物質から得られる Pb^+/U^+ と UO^+/U^+ の相関を用いて未知試料の Pb^+/U^+ 比から Pb/U を算出している。一方で、ジルコンから生成される Pb^+ のエネルギー分布が U^+ よりも UO^+ や UO_2^+ に近いことに着目し、 Pb^+/UO^+ と $\text{UO}_2^+/\text{UO}^+$ の相関を用いることにより、 Pb^+/U^+ 比の精度改善の試みが行われている。また、SHRIMP シリーズの一つの特徴として、試料表面からスパッタリングによって放出される二次イオンの加速方法が、acceleration voltage（加速電圧、 $\sim 10000\text{V}$ ）と extraction voltage（引出し電圧、 $\sim 750\text{V}$ ）による二段階加速である点が挙げられ、一次イオンの加速電圧（プライマリーエネルギー）は二次イオンの加速電圧 10000V を基準としている（インパクトエネルギーは 10750V ）。プライマリーエネルギーの調整を行

い、インパクトエネルギーを増減させることにより、一次イオンビームでのサンプリング量の変化と分析精度の相関の検証が行われている。

SHRIMP による微量元素及び同位体分析の主な特徴として、以下のようなものが挙げられる。こうした特徴について、国立極地研究所設置の SHRIMP-IIe と SHRIMP-IIe/AMC をはじめとした SHRIMP シリーズを用いた実際の研究例について紹介する。

(1) 分析に必要な試料量が少なく分析スポットが浅いことから、複数の元素や同位体比の分析に適している。

SHRIMP ではケーラー照明法を用いた一次イオン系を有しており、均質な一次イオンビームを $>30\sim5\ \mu\text{m}$ 程度に収束できる。ジルコンの U-Pb 年代測定の場合は分析スポット深度が $1\sim2\ \mu\text{m}$ であり、必要な試料量は 10ng 以下となる。この分析スポット深度の「浅さ」を活用し、U-Pb 年代測定を実施した分析スポットに対して、スポット底の化学組成像を確認しながら複数種の微量元素存在度や同位体比を測定することが可能である。近年のジルコン等の鉱物の SHRIMP U-Pb 年代測定において、年代値及び鉱物の起源や熱履歴等の解釈をより定量的に行う目的で、U-Pb 年代と合わせて同一のスポットで他の分析を行う研究が行われている (e.g., Takehara et al., 2017; Takehara et al., 2018)。

(2) 酸素、フッ素、塩素、窒素、硫黄といった電気陰性度の高い元素の分析が可能である。

SHRIMP の一次イオンビームとしてセシウムイオン (Cs^+) と、試料の導電性に応じて必要な場合は電子銃を併用することで、酸素 (O) 等の電気陰性度の高い元素、すなわちスパッタリングの際に陰イオンとして発生することが多い元素を対象として分析することが可能である。特によく知られた SHRIMP の酸素安定同位体分析に関する先行研究の例として、ヒドロキシアパタイト質の微化石であるコノドント等の酸素同位体比に基づき、過去の海水温の変遷を推定したものがあ (Trotter et al., 2008) 海水中で生息していた生物の化石の酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) が当時の海水の温度を反映することから、オルドビス紀からシルル紀にかけて海水温が温暖から寒冷側へと変化し、現代の海水温とも整合的な温度を示したことを示唆した。

Recent trends in sensitive high-resolution ion microprobes (SHRIMP)

*M. Takehara¹ (¹Polar Science Resources Center, National Institute of Polar Research)